

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-093079

(43)Date of publication of application : 16.04.1993

(51)Int.Cl. C08J 7/02
B05D 3/10
B05D 7/02
C08J 7/04

(21)Application number : 03-278315 (71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1991 (72)Inventor : UENO TORU
SUZUKI KATSUO
OKUMURA KINICHI

(54) METHOD FOR PRETREATING MOLDED ARTICLE OF THERMOSETTING NORBORNENE POLYMER AND PRETREATING AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove foreign matters attached to the surface of molded articles without damaging surface appearance of molded articles by using a specific pretreating agent and to carry out pretreatment of providing the subject molded articles having excellent adhesivity of coating, etc.

CONSTITUTION: Pretreatment of the surface of molded articles of thermosetting norbornene-based polymer is carried out by using a mixture of (A) 10 pts.wt. aliphatic lower alcohol (preferably ethanol having 12.8 solubility parameter or propanol having 12.00 solubility parameter) and (B) 1-10 pts.wt. readily volatile solvent (preferably toluene or xylene) having 7.0-9.5 solubility parameter as a pretreating agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.04.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)【公開番号】特開平5-93079
(43)【公開日】平成5年(1993)4月16日

(51)【国際特許分類第5版】

C08J 7/02 CEZ 7258-4F
B05D 3/10 A 8616-4D
7/02 8616-4D
C08J 7/04 CEZ 7258-4F

【審査請求】未請求【請求項の数】2【全頁数】6

(21)【出願番号】特願平3-278315

(22)【出願日】平成3年(1991)9月30日

(71)【出願人】

【識別番号】000229117

【氏名又は名称】日本ゼオン株式会社

【住所又は居所】東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)【発明者】

【氏名】上野 亨

【住所又は居所】東京都千代田区丸の内2-6-1 日本ゼオン株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】鈴木 勝男

【住所又は居所】神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日本ゼオン株式会社研究
開発センター内

(72)【発明者】

【氏名】奥村 欽一

【住所又は居所】神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日本ゼオン株式会社研究
開発センター内

(54)【発明の名称】熱硬化性ノルボルネンポリマー成形品の前処理方法及び前処理剤

(57)【要約】

【目的】熱硬化性ノルボルネン系ポリマー成形品の塗装やメッキ時の剥離、外観不良を防ぐため、該成形品表面を前処理する

	実験番号	前 処 理 剤	膨潤量 (mg)	膨潤の有無 (目視)	揮発量 (mg)
比	1 - 1	ミネラルスピリット	1.8	僅か有	0.4
	1 - 2	n-ヘキサン (Hx)	0.0	無	22.9
	1 - 3	石油エーテル	0.1	無	31.4
	1 - 4	シクロヘキサン	0.0	無	17.4

方法及び前処理

剤を提供する。

【構成】脂肪族低級アルコール10重量部と、溶解度パラメータが7.0～9.5で易揮発性溶剤1～10重量部との混合物を前処理剤として用いることを特徴とする熱硬化性ノルボルネン系ポリマー成形品の表面を前処理する方法とその方法で使用する前処理剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱硬化性ノルボルネン系ポリマー成形品の表面を前処理する方法において、脂肪族低級アルコール10重量部と、溶解度パラメータが7.0～9.5の易揮発性溶剤1～10重量部との混合物を前処理剤として用いることを特徴とする熱硬化性ノルボルネン系ポリマー成形品の表面を前処理する方法。

【請求項2】熱硬化性ノルボルネン系ポリマー成形品の表面を前処理する前処理剤において、脂肪族低級アルコール10重量部と、溶解度パラメータが7.0～9.5の易揮発性溶剤1～10重量部との混合物から成ることを特徴とする前処理剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はメタセシス重合性環状オレフィン類をモノマーとしてメタセシス触媒系(メタセシス触媒と共触媒)の存在下、重合と成形を同時に行って得られた熱硬化性ノルボルネン系ポリマー成形品の表面前処理方法およびそれに用いる表面前処理剤に関する。

【0002】

【従来の技術】反応射出成形(RIM)により、ジシクロペンタジエン(DCP)やメチルテトラシクロドデセン(MTD)等のノルボルネン系モノマーを、金型内でメタセシス触媒系の存在下に塊状重合することによりノルボルネン系ポリマーを得ることは周知の技術である(特開昭58-129013号、特開昭59-51911号、特開昭61-179214号、特開昭61-293208号等)。一般にこれらの塊状重合においては、メタセシス触媒とノルボルネン系モノマーを含む反応原液と、共触媒とノルボルネン系モノマーを含む反応原液とをそれぞれ調製し、この両反応原液を混合後、メタセシス重合を開始し、未反応モノマーが実質的に残留しない程度まで反応させて、重合を完結させる。

【0003】従来、これらの塊状重合によって得られた成形品に塗装、メッキ等を施す場合、表面に付着したゴミ等異物を取り除くため溶剤等の前処理剤で表面をワイブしたり、溶剤蒸気雰囲気中にさらす等の処理方法が知られている。一般的に使用される前処理剤は、熱可塑性樹脂ならば低級アルコールであり、熱硬化性の樹脂ならばホワイトガソリン等の低沸点の炭化水素系の溶剤である(特開昭63-278583号、特開昭63-162071号)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、メタセシス触媒系を用いたノルボルネン系ポリマー成形品の表面には、成形後の脱型操作や保管運搬時の成形品の接触により、半硬化のゲルや成形設備に使用する油脂類を含んだゲルが付着することがある。半硬化のゲルは低級アルコールで固化させておとすことができるが、油脂類を含んだゲルは低級アルコール単独では固化せず、成形品の表面をワイブしてぬぐいおとそうとすると薄膜となって成形品の表面に残る。このような状態で塗装やメッキを施すと、塗膜やメッキ面の剥離、リフティングを生じる。一方、このような油脂類に対する前処理効果の高いホワイトガソリンやトリクロロロエタン等の低沸点の

炭化水素系の溶剤は、ノルボルネン系ポリマーを膨潤させ、成形品の表面に付着したゲルをワイプしてぬぐいおとそうとすると成形品の表面に凹凸や傷を生じる問題がある。

【0005】本発明の目的は、メタセシス触媒系を用いたノルボルネン系ポリマー成形品表面の前処理方法において、成形品の表面外観を損なわずに成形品の表面に付着した異物を確実に取り除き、塗装やメッキを施した時に塗膜やメッキ面の剥離を生じない前処理方法とその方法で使用する前処理剤を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記従来技術の有する問題点を克服するために鋭意研究した結果、熱硬化性ノルボルネン系ポリマー成形品の表面を前処理する方法において、特定のアルコールと該アルコールよりも溶解度パラメータの小さな非アルコール溶剤を組み合わせることで熱硬化性ノルボルネン系ポリマー成形品の表面を膨潤させることなく表面に付着した異物を確実に取り除けることを見出し、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】かくして本発明によれば、第1の発明として、熱硬化性ノルボルネン系ポリマー成形品の表面を脂肪族低級アルコール10重量部と、溶解度パラメータが7.0～9.5で易揮発性溶剤1～10重量部との混合物を前処理剤として前処理することとを特徴とする前処理方法が提供され、第2の発明として熱硬化性ノルボルネン系ポリマー成形品の表面を脂肪族低級アルコール10重量部と、溶解度パラメータが7.0～9.5で易揮発性溶剤1～10重量部との混合物から成ることを特徴とする前処理剤が提供される。

【0008】(ノルボルネン系ポリマー成形品)本発明において用いる熱硬化性ノルボルネン系ポリマー成形品は、常法に従って、ノルボルネン系モノマーを塊状重合して得たものである。成形品は、大型の成形品、肉厚の成形品が容易に得られ、しかも耐熱性、耐衝撃性に優れているので、例えば、フェンダー、バンパー等の自動車用途、ポンプ等機械用途、建築用途等多岐に渡っており、塗装、メッキ等の二次加工を必要とする用途も多い。

【0009】(ノルボルネン系モノマー)本発明において用いるノルボルネン系モノマーは、ノルボルネン環をもつものであればいずれでもよいが、三環体以上の多環ノルボルネン系モノマーを用いると、熱変形温度の高い重合体を得られる。また、生成する開環重合体を熱硬化型とするために、全モノマー中の少なくとも10重量%、好ましくは30重量%以上の架橋性モノマーを使用する必要がある。

【0010】ノルボルネン系モノマーの具体例としては、ノルボルネン、ノルボルナジエン等の二環体、ジシクロペンタジエンやジヒドロジシクロペンタジエン等の三環体、テトラシクロドデセン等の四環体、トリシクロペンタジエン等の五環体、テトラシクロペンタジエン等の七環体、これらのアルキル置換体(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル置換体など)、アルケニル置換体(例えば、ビニル置換体など)、アルキリデン置換体(例えば、エチリデン置換体など)、アリール置換体(例えば、フェニル、トリル、ナフチル置換体など)、エステル基、エーテル基、シアノ基、ハロゲン原子などの極性基を有する置換体等が例示される。これらのモノマーは、1種以上を組合わせて用いてもよい。なかでも、入手の容易さ、反応性、耐熱性等の見地から、三環体ないし五環体が賞用される。

【0011】架橋性モノマーは、反応性の二重結合を2個以上有する多環ノルボルネン系モノマーであり、その具体例としてジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエンなどが例示される。ノルボルネン系モノマーと架橋性モノマーが同一物である場合には格別他の架橋性モノマーを用いる必要はない。なお、

上記ノルボルネン系モノマーの1種以上と開環共重合し得るシクロブテン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロオクテン、シクロドデセンなどの単環シクロオレフィンなどを、本発明の目的を損なわない範囲で併用することができる。

【0012】(メタセシス触媒系)本発明においては、ノルボルネン系モノマーの開環重合用触媒として公知のメタセシス触媒と活性剤とからなるメタセシス触媒系が使用できる。メタセシス触媒の具体例としては、タングステン、モリブデン、タンタルなどのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、酸化物、有機アンモニウム塩などが挙げられる。活性剤(共触媒)の具体例としては、アルキルアルミニウムハライド、アルコキシアルキルアルミニウムハライド、アリールオキシアルキルアルミニウムハライド、有機スズ化合物などが挙げられる。

【0013】メタセシス触媒は、ノルボルネン系モノマーの1モルに対し、通常、約0.01～50ミリモル、好ましくは0.1～20ミリモルの範囲で用いられる。活性剤は、メタセシス触媒に対して、好ましくは1～10(モル比)の範囲で用いられる。メタセシス触媒および活性剤は、いずれもモノマーに溶解して用いる方が好ましいが、生成物の性質を本質的に損なわない範囲であれば少量の溶剤に懸濁または溶解させて用いてもよい。

【0014】(充填剤他)ノルボルネン系ポリマーには、酸化防止剤、充填材、補強材、顔料、着色剤、エラストマーなどの添加剤を配合することができる。これらの添加剤は、反応液に溶解しないしは分散させて配合するが、金型内に配設しておく場合もある。

【0015】反応液に添加するエラストマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体(SIS)、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)およびこれらの水素化物などが挙げられる。これらのエラストマーを反応液に添加すると、得られるポリマーに耐衝撃性が付与されるだけでなく、反応液の粘度を調節することができる。

【0016】(塊状重合)ノルボルネン系ポリマーの好ましい製造法では、一般に、ノルボルネン系モノマーを二液に分けて別の容器に入れ、一方にはメタセシス触媒を、他方には活性剤を添加し、二種類の安定な反応原液を調製する。この二種類の反応原液を混合し、次いで所定形状の金型中に注入し、そこで塊状による開環重合を行なう。

【0017】(前処理剤)本発明に係る前処理剤は、脂肪族低級アルコール10重量部と、溶解度パラメータが7.0～9.5で易揮発性溶剤1～10重量部との混合物、好ましくは2～8重量部との混合物から成る前処理剤である。

【0018】脂肪族低級アルコールの具体例としては、メタノール(14.5)(()内数値は溶解度パラメータ、以下同様)、エタノール(12.8)、プロパノール(12.0)、イソプロピルアルコール(IPA)(11.4)、ブタノール(11.6)等のアルコール類があげられる。より好ましくはエタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール等の炭素数2～3の脂肪族低級アルコールである。

【0019】溶解度パラメータが7.0～9.5の易揮発性溶剤は、前記脂肪族低級アルコールと同等程度以上の揮発性を有するものであり、その具体例としてはトルエン(8.9)、キシレン(8.9)、ベンゼン(9.2)等の芳香族炭化水素系の溶剤、n-ペンタン(7.1)、n-ヘキサン(7.3)、n-ヘプタン(7.4)、シクロヘキサン(8.2)等の脂肪族炭化水素系及び脂環族炭化水素系の溶剤、メチルエチルケトン(9.5)等のケトン系の溶剤、酢酸メチル(9.7)、酢酸エチル(8.9)等のエステル系の溶剤等

があげられる。より好ましくは、炭化水素系の溶剤、特に芳香族系の溶剤である。

【0020】易揮発性とは、後述の実施例1に示した実験条件において揮発量3mg以上のものであり、なかでも5mg以上のものである。揮発量がこれより低い溶剤を用いると、ポリマー表面がなかなか乾燥せず作業性が悪くなる。また、溶解度パラメータが指定の範囲外では前記ゲルに含まれる油脂との親和性が不足するために前記ゲルの除去が充分でなくなる。更に混合比が範囲外になると、例えば、前記易揮発性溶剤が少ない場合は、前処理作業中に該溶剤が揮発してしまい、異物が完全におとせない。また、前記アルコールが少ない場合は、成形品表面が膨潤軟化し、成形品表面に凹凸や前処理作業のワイプ時の傷がついたりする。

【0021】これに対し本発明の前処理剤を用いると、前処理作業中は成形品の表面を濡らして異物を落とし、前処理作業後は室温で速やかに蒸発する。従って、前記アルコールと前記易揮発性溶剤を規定量組み合わせることで、成形品の表面を不必要に膨潤させたり、前記ゲルを落し残すことなく、作業性の良い前処理が行われる。

【0022】両者の混合は室温で軽く攪拌するだけで良く、室温で長時間放置しても各成分に分離することはない。また、本発明においては、前記アルコールと前記易揮発性溶剤の混合比率が重要であり、その要件を満たす限り各溶剤中に2種類以上の溶剤を含んでいてもかまわない。前処理の方法としては、前処理剤を含ませたブラシ、布、紙等で成形品を拭う方法あるいは溶剤蒸気雰囲気中にさらす方法があるが、前処理剤を含ませたブラシ、布、紙等で成形品を拭う方法が、確実に異物を除去できるので好ましい。

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、成形品の表面を前処理すると、成形品の表面を溶剤で膨潤させたり、膨潤して柔らかくなった表面を拭って成形品表面に傷をつけることなく、外観を悪くすることなしに半硬化のゲルや成形に使用する油脂類のまじったゲルによる異物を効果的に落とすことができ、外観が良好で、塗装、メッキ等の密着性の良い成形品を得ることができる。

【0024】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。なお、以下の例において、特に断りのない限り部および％は重量基準である。

【0025】[参考例1](反応液の調製)フェノール系酸化防止剤(チバガイギー社製、商品名イルガノックス259)を2%含有するジシクロペンタジエン(DCP)と非対称型トリシクロペンタジエン(TCP)とのモノマー混合物(DCP/TCP=85/15)を2つの容器に入れ、一方にはモノマーに対して、ジエチルアルミニウムクロリド(DEAC)を33ミリモル濃度、n-プロパノールを34.6ミリモル濃度、および四塩化ケイ素を20ミリモル濃度になるようにそれぞれ添加した。他方には、モノマーに対して、トリ(トリデシル)アンモニウムモリブデートを4ミリモル濃度になるように添加した。反応液のポットライフは、25℃で1分であった。

【0026】(成形品の製造)反応液のゲート及び金型内の空気の逃げ道(エアーベント)を設けた金型を用いて成形品(幅約1m、高さ約50cm、奥行き約1m、厚み3mm~10mm、重量約5Kg)を金型を用いて製造した。金型はキャビティー型は、ZAS(商品名)製であり、コア型はアルミ製で、アルミ製の入れ子がついていた。入れ子の部分は作業性をよくするためシリコンなどの油脂を塗布した。前記両反応原液をギヤーポンプとパワーミキサーを用いて1:1の比率で混合し、キャビティー型70℃、コア型50℃に加熱した金型内へ、その注入口から注入した。塊状重合時間

は約20秒であった。

【0027】【実施例1】成形品から切り出した試験片(4cm×4cm)の表面に脱脂綿をのせた濾紙(メンブランフィルターTM-100P(東洋濾紙製)、径25mm、以下同じ)を置き、溶剤を脱脂綿及び濾紙に染み込ませた後、1分後脱脂綿及び濾紙を取り除き、表面に残った溶剤を蒸発させてから、試験片の外観を目視で観察して膨潤の有無を調べ、重量を測定し、テスト前の試験片の重量から増加した重量を計算して膨潤量として比較した。また、溶剤を充分染み込ませた濾紙を1分間室温放置した後重量を測定し、テスト前の試験片の重量から減少した重量を計算して溶剤の揮発量とし比較した。その結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

	実験番号	前 処 理 剤	膨潤量 (mg)	膨潤の有無 (目視)	揮発量 (mg)
比 較 例	1-1	ミネラルスピリット	1.8	僅か有	0.4
	1-2	n-ヘキサン (Hx)	0.0	無	22.9
	1-3	石油エーテル	0.1	無	31.4
	1-4	シクロヘキサン	0.0	無	17.4
	1-5	ソルベントナフサ1号	10.1	有	1.5
	1-6	トルエン (Tl)	12.7	有	5.0
	1-7	メチルエチルケトン	1.5	僅か有	12.0
	1-8	酢酸エチル (EA)	1.2	僅か有	13.0
	1-9	IPA	0.0	無	7.4
	1-10	IPA/Tl = 1/4	7.2	有	7.3
	1-11	IPA/Tl = 1/2	5.1	有	7.8
実 施 例	1-12	IPA/Tl = 2/1	0.0	無	7.0
	1-13	IPA/Tl = 4/1	0.0	無	7.6
	1-14	IPA/Hx = 4/1	0.0	無	7.0
	1-15	IPA/EA = 4/1	0.3	無	7.2

【0029】ソルベントナフサ1号(1-5)(()内は実験番号、以下同じ)、トルエン(1-6)、トルエンを主成分とするIPAとの混合溶剤(1-10、1-11)のごとく膨潤量の大きいものは、成形品の外観を凸凹にしたり、傷がついたりするので使用できなかった。n-ヘキサン(1-2)、石油エーテル(1-3)、シクロヘキサン(1-4)、メチルエチルケトン(1-7)、酢酸エチル(1-8)のごとく揮発量の大きなものは、よく拭き取る前に溶剤が蒸発してしまいゲルがとれきらず前処理の効果が完全ではなかった。ミネラルスピリット(1-1)のごとく揮発量の小さなものは、いつまでも溶剤が残

るので作業性が悪く、好ましいものではなかった。これに対し本発明の前処理剤は、IPAを主成分とするトルエンとの混合物(1-12、1-13)、IPAを主成分とするn-ヘキサンとの混合物(1-14)、IPAを主成分とする酢酸エチルとの混合物(1-15)のごとく膨潤量が小さく、適度な揮発量を有しているものは、作業性に優れていた。

【0030】【実施例2】成形品である外板の表面をIPAで拭いて表面の異物を落した後、成形ラインから採取した異物として成形機のエアーベントに残っていた未硬化のゲル1、成形品の裏側に付着していたインサート部に使用する油脂を含んだゲル2を塗り付けた。そのまま室温で二日間放置した後、前処理剤をつけた紙タオルで表面を3回拭いた。5～10分後に主剤8重量部に対して、硬化剤1重量部、シンナー2重量部を混合攪拌したアミン硬化型の2液型ウレタン塗料をスプレー塗装した。塗装した外板を80℃で1時間強制乾燥させた後、該外板の温度が室温まで冷却されてから、2mm幅で5升目×5升目の碁盤目テストで塗装密着性を評価した。その結果を表2に示す。表2中の記号は、○:25/25、△:23/25～24/25、×:0/25～22/25の密着性を表す。塗装した外板の塗膜の厚みは30～40ミクロンだった。

【0031】

【表2】

	実験番号	前 処 理 剤	未硬化の ゲル1	油脂混じり のゲル2	外 観
比 較 例	2-1	ミネラルスピリット	△	○	*
	2-2	n-ヘキサン	△	○	○
	2-3	石油エーテル	△	○	○
	2-4	シクロヘキサン	×	○	○
	2-5	ソルベントナフサ1号	×	○	*
	2-6	トルエン	×	○	*
	2-7	メチルエチルケトン	△	○	○
	2-8	酢酸エチル	△	○	○
	2-9	IPA	○	×	○
	2-10	IPA/トルエン=1/4	△	○	*
	2-11	IPA/トルエン=1/2	△	○	*
実 施 例	2-12	IPA/トルエン=2/1	○	○	○
	2-13	IPA/トルエン=4/1	○	○	○
	2-14	IPA/トルエン=8/1	○	○	○
	2-15	IPA/Hx=4/1	○	○	○
	2-16	IPA/EA=4/1	○	○	○

外観*印-前処理時の拭いた傷痕がわかる

【0032】比較例にあげた前処理剤うち、ミネラルスピリット(2-1)(()内は実験番号、以下同じ)、n-ヘキサン(2-2)、石油エーテル(2-3)、シクロヘキサン(2-4)、ソルベントナフサ1号(2-5)、トルエン(2-6)、メチルエチルケトン(2-7)、酢酸エチル(2-8)、トルエンを主成分とするIPAとの混合溶剤(2-10、2-11)は未硬化のゲル1に対して前処理の効果が低く、塗膜の密着性が悪い。IPA(2-9)は油脂混じりのゲル2に対して前処理の効効果が低く、塗膜の密着性が悪い。IPAを主成分とするトルエンとの混合溶剤(2-12~2-14)、IPAを主成分とするn-ヘキサンとの混合溶剤(2-15)、IPAを主成分とする酢酸エチルとの混合溶剤(2-16)は未硬化のゲル1、油脂混じりのゲル2に対して前処理の効果が高く、外観の不良もなく、また、作業性もよかった。